

831,440

Rec'd 10/531440 T/PTO 14 APR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/060826 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 27/06, 8/14, C04B 37/04, H01J 9/26

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai
Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003424

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
19 novembre 2003 (19.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/15256 4 décembre 2002 (04.12.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

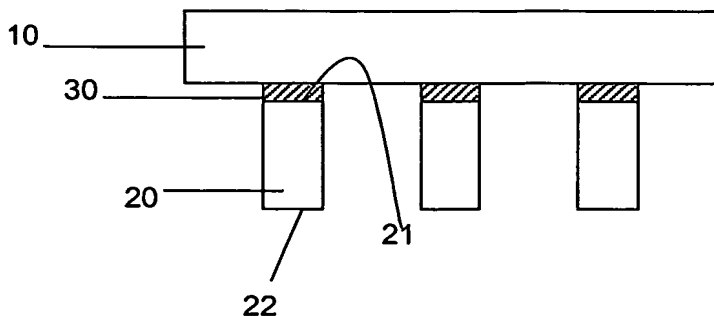
(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : BENAR-
DAIS, Albane [FR/FR]; 14, rue Charpentier, F-92340
Bourg-La-Reine (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: JOINTING MATERIAL BETWEEN A SPACER AND A GLASS SUBSTRATE

(54) Titre : MATERIAU DE JONCTION ENTRE DES ESPACEURS ET UN SUBSTRAT VERRIER



(57) Abstract: The inventive jointing material (30) between at least one ceramic or glass-based spacer (20) and a glass substrate (10) is characterised in that it contains at least one type of enamel mixed with at least one metal oxide in the form of particles.

(57) Abrégé : Matériau de jonction (30) entre au moins un espaceur (20) à base de céramique ou de verre et un substrat verrier (10), caractérisé en ce qu'il comprend un émail mélangé à au moins un oxyde de métal se présentant sous forme de particules.

WO 2004/060826 A1

MATERIAU DE JONCTION ENTRE DES ESPACEURS ET UN SUBSTRAT VERRIER.

5

L'invention concerne un matériau de jonction entre au moins un espaceur à base de céramique ou de verre, et un substrat verrier.

On utilise des espaceurs solidarisés à un substrat en verre dans la réalisation par exemple d'écrans plats émissifs, tels que des écrans à émission de
10 champs (FED), composés par deux substrats entre lesquels est maintenu un espace d'épaisseur limitée au moyen desdits espaceurs.

Un écran FED comporte une cathode et une anode constituées par deux substrats plans en verre se faisant face. Sur la cathode sont déposés des éléments émetteurs d'électrons, comme par exemple des micropointes
15 métalliques ou des nanotubes de carbone, et sur l'anode sont notamment déposées des matériaux luminophores émetteurs de lumières correspondant aux couleurs verte, rouge et bleue. Des électrons sont extraits de la cathode grâce à une tension d'extraction appliquée entre la cathode et des électrodes appelées "gate electrodes" disposées sur le même substrat. Ces électrons émis depuis la
20 cathode sont alors accélérés grâce au champ électrique généré par l'application d'une tension entre l'anode et la cathode. Ils atteignent les luminophores de l'anode qui excités, émettent leur couleur et engendrent une image. Un espace bien défini, typiquement de 0,1 à 5 mm sépare les deux substrats scellés entre eux, cet espace dans lequel règne le vide étant nommé gap. Du fait du vide entre
25 les deux substrats, la différence de pression avec l'extérieur crée une force qui tend à écraser les substrats. Aussi, afin de résister à la pression atmosphérique pour que l'écran n'implose pas, on agence entre les deux substrats des pièces d'écartement, que sont les espaceurs, qui permettent de maintenir une distance entre les deux substrats en verre.

30 L'utilisation d'espaceurs solidarisés avec au moins un substrat verrier ne se limite bien entendu pas à cette application d'écrans FED, et d'autres utilisations pour lesquelles il est aussi nécessaire de maintenir un écartement constant entre deux substrats, peuvent être envisagées telles que par exemple des écrans plasma, des lampes planes, des doubles vitrages sous vide ou encore des

vitrages thermochromes. L'expression lampes planes doit être comprise comme englobant des lampes pouvant présenter une courbure sur au moins une partie de leur surface, quelle que soit par ailleurs la technologie de ces lampes.

D'une manière générale, l'utilisation qui est faite de ces espaceurs sert à
5 constituer des pièces d'écartement, des pièces de séparation entre deux substrats.

La solidarisation d'espaceurs à un substrat verrier peut être réalisée de différentes manières.

Une solution proposée est celle décrite dans le brevet US 6 042 445. Dans
10 ce document, une extrémité de l'espaceur est revêtue d'un matériau métallique par des techniques de dépôt connues, du type dépôt sous vide, et le substrat est également recouvert d'un revêtement métallique par des techniques connues, du type également dépôt sous vide. Les matériaux métalliques utilisés sont de préférence de l'or, mais peuvent être choisis aussi parmi l'aluminium, le cuivre ou
15 le nickel. Les espaceurs recouverts de métal sont appliqués contre le substrat métallisé, et une source de chaleur telle qu'un laser est dirigée sur l'ensemble afin d'assurer une soudure des deux éléments métallisés.

Le brevet US 5 561 343 propose une autre solution, un collage par ultrasons. Ce document montre qu'une extrémité des espaceurs est pourvue d'un
20 métal comprenant de l'or ou de l'aluminium apte à subir une soudure par ultrasons, et le substrat comporte des zones métallisées contre lesquelles sont destinées à être appliquées les extrémités d'espaceurs. La soudure est obtenue à l'aide d'ultrasons délivrés par un dispositif adapté.

Mais ces opérations de métallisation parfois difficiles à mettre en œuvre,
25 et/ou coûteuses, et pouvant nécessiter des étapes supplémentaires à un simple collage vont dans un sens contraire à l'amélioration toujours souhaitée des coûts de production.

Par ailleurs, dans une utilisation pour écrans émissifs, notamment pour les écrans FED, pour lesquels des échanges de charges ont lieu entre la cathode et
30 l'anode afin d'activer les luminophores, il peut apparaître à la surface des espaceurs des charges qui risquent d'influer de manière parasite sur des luminophores adjacents à ceux activés et qu'on ne souhaite par contre pas activer.

Par ailleurs, pour ce type d'application d'écrans émissifs, il convient de fournir des moyens de collage et éventuellement un procédé de collage qui assurent un positionnement parfait des espaceurs afin qu'ils assurent une tenue mécanique durable, sans implosion de l'écran.

5 En outre, le positionnement des espaceurs à l'endroit souhaité dans le plan du substrat et selon une direction parfaitement perpendiculaire au plan du substrat, et de manière répétée pour l'ensemble des espaceurs sur la totalité du substrat est également important lorsqu'il s'agit de fabriquer un écran pour lequel les luminophores sont agencés après et en fonction de la disposition desdits
10 espaceurs.

L'invention a donc pour but de proposer des moyens de solidarisation qui n'engendrent pas les inconvénients cités, et qui peuvent assurer un positionnement adéquat des espaceurs ainsi qu'assurer la fonction d'évacuation des charges apparaissant à la surface des espaceurs afin d'empêcher la création
15 de charges parasites qui activeraient de manière intempestive les luminophores.

L'invention y parvient grâce à un matériau de jonction qui est caractérisé en ce qu'il comprend un émail mélangé à au moins un oxyde de métal se présentant sous forme de particules. Avantageusement, l'oxyde de métal est stable dans le temps et en température jusqu'à 600°C au plus. Il contient un ou plusieurs des
20 éléments suivants : Zr, V, Al, Cr, Mn, Fe, Ca, Si, Co, Ni, Zn, Ti, Ni, Nb, W, Sb, Pb, Sn, Cu, Ru, Ir. De préférence, il s'agit d'oxyde de ruthénium.

Selon une caractéristique, le matériau présente une résistivité comprise entre 10^5 et $10^{10} \Omega.cm$.

Selon une autre caractéristique, le matériau comporte au moins un solvant
25 et de la résine. Et avantageusement, le matériau présente à température ambiante une viscosité au plus égale à 50 Pa.s.

Le matériau de l'invention permet de réaliser une structure comportant deux substrats verriers maintenus écartés à l'aide d'espaceurs, les espaceurs étant solidarisés par l'une de leurs extrémités avec au moins un substrat grâce
30 audit matériau de jonction.

Selon une caractéristique d'une telle structure, l'extrémité opposée des espaceurs reposant contre l'autre substrat est revêtue d'au moins un matériau de liaison qui peut comporter le matériau de jonction. Avantageusement, le matériau

de jonction peut constituer un moyen adapté à combler une différence de hauteur entre une extrémité d'espaceur et un substrat.

Dans une telle structure, les espaceurs sont conducteurs ou non conducteurs d'électricité.

5 Avantageusement, la résistance de contact du matériau de jonction localisé entre un espaceur et un substrat est négligeable par rapport à la résistance de l'espaceur.

10 Le procédé de solidarisation d'espaceurs et d'un substrat verrier au moyen du matériau de l'invention est caractérisé en ce que les espaceurs sont maintenus en position fixe et sont recouverts sur l'une de leurs extrémités du matériau de jonction, et le substrat verrier est rapporté contre lesdites extrémités des espaceurs recouverts du matériau de jonction, l'ensemble de la structure, substrat et espaceurs, subissant ensuite un recuit. On définit comme température de recuit, une température au plus égale à 600°C.

15 Avantageusement, l'extrémité opposée des espaceurs assemblés au substrat comme expliqué ci-dessus, sera recouverte d'un matériau de liaison et un autre substrat sera rapporté contre lesdites extrémités opposées des espaceurs, l'ensemble des deux substrats et des espaceurs subissant ensuite un dernier recuit.

20 Dans une variante du procédé, les espaceurs revêtus du matériau de jonction sur l'une et/ou l'autre de leurs extrémités sont recuits préalablement à leur association avec le substrat.

25 Enfin, le matériau de l'invention peut être utilisé dans la fabrication d'écrans émissifs, du type écrans plasma ou écrans FED, de lampes planes, de vitrages isolant sous vide, de vitrages thermochromes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit, en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre le matériau de jonction entre un substrat et des espaceurs;
- 30 - la figure 2 illustre le dispositif de mesure de la résistivité du matériau de jonction;
- la figure 3 montre la structure de la figure 1 à laquelle est associée un autre substrat.

Les figures ne sont pas réalisées à l'échelle pour en faciliter la compréhension.

La figure 1 illustre un substrat 10 sur lequel sont collés des espaceurs 20 grâce à un matériau de jonction 30.

5 Le substrat 10 est en verre, et présente du côté du collage des espaceurs une surface plane.

Les espaceurs 20 sont à base de verre ou de céramique, ils sont conducteurs ou non conducteur d'électricité, et peuvent présenter diverses formes, dont la section peut être notamment circulaire, rectangulaire ou en forme
10 de croix.

Ils sont solidarisés avec le substrat 10 par l'une de leur extrémité 21.

Le matériau de jonction 30, lorsqu'il est en place et assure sa fonction de collage, couvre de manière homogène l'extrémité 21 des espaceurs. Il présente une épaisseur de l'ordre de 1 à 100 μm dans une application d'écran FED.

15 Le matériau de jonction 30 comprend un émail mélangé à au moins un élément conducteur électrique, en particulier un oxyde de métal se présentant sous forme de particules.

L'émail est à base de verre dont la composition est choisie parmi les compositions de fritte de scellement habituellement utilisées dans l'industrie
20 verrière. Le scellement implique un chauffage à une température au plus de 600°C. Pour une utilisation dans un écran émissif, la température de scellement est de préférence comprise entre 400 et 550°C. Dans d'autres utilisations, par exemple pour la solidarisation d'espaceurs en tant que pièces d'écartement pour un vitrage isolant du type sous vide, il pourra s'agir de plus basses températures
25 de l'ordre de 200°C qui permettent ainsi d'éviter la détrempe des vitrages et/ou de réduire le coût du scellement.

Les particules d'oxyde de métal assure au matériau de jonction d'être électriquement conducteur de sorte que le matériau peut assurer outre son rôle de collage, une fonction d'évacuation de charges électriques contenues
30 éventuellement à la surface des espaceurs.

Le matériau doit être suffisamment conducteur pour évacuer lesdites charges électriques. Sa résistivité électrique doit cependant rester suffisamment grande de manière à éviter l'effet d'émission parasite. L'émission parasite est par exemple mise en évidence dans un écran à émission de champs lorsque seule

est appliquée une tension entre la cathode et l'anode sans fournir une tension d'extraction. Dans ces conditions, la cathode n'émet pas d'électrons. Cependant, du fait du champ électrique créé par la tension appliquée entre la cathode et l'anode, des électrons sont extraits depuis le matériau de jonction conducteur et
5 viennent exciter les luminophores de manière intempestive ce qui constitue une émission parasite observée tout autour de l'espaceur.

De façon à simultanément évacuer les charges électriques des espaceurs et limiter le risque d'émission parasite, le matériau présente une résistivité ρ comprise entre $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est donnée pour un matériau
10 ayant déjà subi divers traitements thermiques qui correspondent aux traitements que subirait le matériau lors de la fabrication d'un écran émissif de type FED.

La résistivité est mesurée à température ambiante sur un échantillon du matériau 30 présentant une surface S, par exemple 1 cm^2 , et une épaisseur e, par exemple $15 \mu\text{m}$. L'échantillon est solidaire de deux substrats 10 revêtus d'une
15 couche conductrice 11 (figure 2) pour constituer deux électrodes entre lesquelles on applique une tension, l'ensemble des substrats et de l'échantillon ayant subi les traitements thermiques nécessaires pour la fabrication d'un écran émissif. En faisant varier la tension entre 0 et 200V par exemple, on mesure le courant pour en déduire une valeur de résistance qui rapportée à l'épaisseur e et à la surface S
20 de l'échantillon permet d'en déduire la résistivité ρ .

L'oxyde de métal présent sous forme de particules dans le matériau de jonction doit présenter, après avoir subi un recuit, les propriétés suivantes :

- être stable dans le temps et en température, c'est-à-dire que l'oxyde ne se dissout pas dans l'email, et en particulier dans une gamme de températures
25 pour laquelle le matériau de jonction résiste à plusieurs recuits jusqu'à 600°C , notamment sous vide, sous air ou sous gaz inerte, en vue de résister au procédé de scellement des espaceurs sur le substrat ainsi qu'au procédé de fabrication, par exemple d'écrans émissifs, utilisant un substrat de ce type pourvu d'espaceurs ;
- 30 - ne pas générer d'émission parasite visible autour des espaceurs.
C'est la raison pour laquelle on préfère un oxyde de métal plutôt qu'un métal pour assurer la propriété de conductivité électrique du matériau de jonction. En effet, les inventeurs ont mis en évidence que, du fait qu'un métal présente un travail de

sortie électronique plus faible que le travail de sortie électronique des oxydes de métaux, l'extraction des électrons sous un champ électrique sera moins facile pour les oxydes de métaux, ce qui limitera encore davantage le risque d'émission parasite.

- 5 - pouvoir être réparti de manière homogène dans l'émail du matériau, de façon que l'évacuation des charges puisse se faire sur l'ensemble de la répartition du matériau de jonction et éviter une accumulation de charges électriques en certains points du matériau de jonction ce qui créerait sinon une forte perturbation du champ électrique existant dans le gap séparant l'anode et la
- 10 cathode. Ce champ perturbé dévierait de leur chemin idéal les électrons émis par la cathode, ce qui pourrait alors exciter intempestivement les luminophores.

Les particules d'oxyde de métal consistent en un ou plusieurs des éléments suivants qui ne se dissolvent pas dans l'émail aux températures décrites plus haut, en particulier jusqu'à 600°C : Zr, V, Al, Cr, Mn, Fe, Ca, Si, Co, Ni, Zn, Ti, Ni,

15 Nb, W, Sb, Pb, Sn, Cu, Ru, Ir. L'oxyde de ruthénium sera préféré pour en outre sa résistivité adéquate.

Le matériau de jonction présente donc également des propriétés adaptées au procédé de son dépôt sur les extrémités 21 des espaceurs. Ainsi, le matériau doit présenter à température ambiante une viscosité inférieure à 50 Pa.s. On

20 pourra utiliser comme solvant qui permet de contrôler la viscosité, de l'huile de pin, telle que du terpineol. La proportion de solvant utilisée influera sur la viscosité.

On choisira également un matériau qui présente un pouvoir collant dès son application sur les espaceurs avant tout traitement lié au procédé de collage tel

25 qu'une réticulation sous ultra-violets ou recuit. Ce pouvoir collant est obtenu grâce à la résine contenue dans le matériau de jonction, telle que de l'éthylcellulose. Cette résine disparaît après un premier recuit.

Nous allons à présent décrire le procédé de collage d'espaceurs contre un substrat à l'aide du matériau de jonction de l'invention en vue par exemple de la

30 fabrication d'une structure avec substrats écartés par des espaceurs telle qu'un écran FED.

Dans une première étape, le scellement d'un premier substrat avec les espaceurs est fait en milieu ouvert, et dans une seconde étape, le scellement est

effectué en milieu fermé, c'est-à-dire que ledit substrat pourvu des espaceurs est scellé hermétiquement avec un autre élément tel qu'un autre substrat (figure 3).

5 Au cours de la première étape, le matériau de jonction est déposé par tous moyens adaptés sur les extrémités 21 des espaceurs, les extrémités étant
maintenues selon un réseau périodique dans un même plan ; le substrat est
ensuite rapporté contre les espaceurs et une opération de recuit à environ 550°C
sous vide de l'ensemble est effectuée pour assurer la consolidation du collage,
l'évacuation des solvants et de la résine, éventuellement polluants, étant
10 effectuée par tous moyens adaptés. L'évacuation des solvants et de la résine est
utile à ce stade en milieu ouvert car sinon, si toute la structure pour un écran FED
était scellée en une seule étape et donc en milieu fermé, les solvants et la résine
volatilisés par le chauffage du matériau de jonction pourraient se concentrer au
cours du temps dans le milieu hermétique entre les deux substrats, ce qui pourrait
15 polluer des éléments de l'écran tels que les luminophores ou les éléments
émetteurs d'électrons, dégradant les performances de l'écran.

A noter que le dépôt du matériau de jonction sur les espaceurs peut par
exemple être réalisé en déposant une couche du matériau sur une plaque de
grandeur au moins sensiblement équivalente à la surface de répartition des
espaceurs. Tandis que les espaceurs sont maintenus en position par un dispositif
20 avec une multitude de pinces par exemple, on vient appliquer temporairement la
plaque revêtue du matériau avec une légère pression si nécessaire contre les
extrémités des espaceurs pour obtenir un dépôt. En variante, les espaceurs
maintenus en position sont amenés au niveau de leur extrémité dans un bain de
colle pour effectuer le dépôt.

25 Le matériau de l'invention par son pouvoir collant avant même un premier
recuit permet d'assurer lors de l'association du substrat aux espaceurs pourvus du
matériau un maintien en place des espaceurs sans risque de les déplacer
involontairement. En effet, un écart de positionnement pourrait provoquer dans
l'utilisation du substrat avec espaceurs des problèmes de fonctionnement
30 intempestif tel que l'activation non désiré de certains luminophores dans un écran
émissif.

De plus, par sa viscosité adaptée, la colle est répartie de manière
homogène sur les extrémités des espaceurs ce qui permet d'obtenir une
conduction électrique équilibrée et homogène à l'extrémité des espaceurs par

laquelle les charges électriques sont destinées à être évacuées quant à l'application dans un écran émissif. En effet, en cas d'irrégularité de conduction électrique, les lignes de champs générées par l'accumulation de charges en un endroit engendreraient la déviation des électrons émis par la cathode qui
5 viendraient ainsi allumer des luminophores qu'on ne souhaite pas activer.

Dans la seconde étape, on rapporte un autre substrat 40 contre l'autre extrémité libre 22 des espaceurs qu'on a éventuellement recouverte préalablement d'un matériau de liaison 50, tel que le matériau de jonction de l'invention par exemple, un moyen de scellement (fritte de verre ou matériau de
10 l'invention) étant par ailleurs agencé à la manière d'un cadre sur l'ensemble de la périphérie de l'un des substrats. A l'aide d'un ou de plusieurs recuits de l'ensemble selon sa destination et d'une pression exercée sur le second substrat, on procède au scellement de l'ensemble.

Avantageusement, dans le cas d'un écran FED et pour les première et/ou
15 seconde étapes, on effectuera un recuit juste après le dépôt du matériau de jonction contre les extrémités des espaceurs, et avant l'association du ou des substrats auxdits espaceurs, de façon à éliminer les solvants et la résine. En dernier lieu, on réalise le scellement de l'écran par au moins un recuit à une température inférieure à 500°C par exemple, et simultanément le vide est fait à
20 l'intérieur de l'écran. De cette manière, le matériau de jonction se ramollit et sous l'effet de la pression atmosphérique s'exerçant contre les faces extérieures de l'écran, le matériau de jonction au niveau des extrémités 21 et/ou 22 des espaceurs s'écrase contre le et/ou les substrats, assurant ainsi une meilleure liaison conductrice.

25 Pour une évacuation des charges optimales, les inventeurs ont mis en évidence qu'il est nécessaire que la résistance de contact du matériau de jonction localisé entre un espaceur et un substrat soit négligeable par rapport à la résistance de l'espaceur. On entend par négligeable, inférieur d'au moins un facteur dix.

30 Afin de s'assurer de cette caractéristique, les inventeurs ont montré qu'il suffisait de mesurer la résistance de l'ensemble d'une structure composée par les espaceurs, le matériau de jonction et les substrats revêtus d'une couche conductrice pour constituer des électrodes et de la comparer à la résistance totale des espaceurs attendue ou calculée connaissant leur nombre, leur géométrie et la

résistivité du ou des matériaux qui les constituent. La résistance de la structure est déduite en appliquant une tension variable entre les deux substrats de la structure et en mesurant le courant. Lorsque la résistance mesurée de la structure est sensiblement équivalente à la résistance attendue des espaceurs, la
5 résistance de contact est effectivement considérée comme négligeable.

Un avantage supplémentaire est donné par l'utilisation du matériau de jonction comme moyen de solidarisation des espaceurs avec le substrat, en autorisant l'emploi d'espaceurs de dimension sensiblement inférieure à la taille exigée et correspondante à l'écartement par exemple de deux substrats. En effet,
10 s'il arrive que quelques espaceurs aient en sortie de fabrication une hauteur inférieure à la taille voulue, ils pourront tout de même être utilisés comme pièces d'écartement car le matériau rattrapera l'écart de hauteur lors de l'association des espaceurs aux deux substrats.

Il est à noter que l'utilisation d'espaceurs collés avec le matériau de jonction
15 de l'invention peut être envisagée dans toute application nécessitant de maintenir constant un écartement entre deux substrats. Et à titre non limitatif, les applications peuvent être des écrans à émission de champs, des écrans plasma, des lampes planes, des doubles vitrages sous vide ou encore des vitrages thermochromes.

REVENDICATIONS

1. Matériau de jonction (30) entre au moins un espaceur (20) à base de céramique ou de verre et un substrat verrier (10), **caractérisé en ce qu'il** comprend un émail mélangé à au moins un oxyde de métal se présentant sous
5 forme de particules.
2. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une résistivité comprise entre 10^5 et 10^{10} Ω .cm.
3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les
10 particules d'oxyde de métal sont stables dans le temps et en température jusqu'à 600°C au plus.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules d'oxyde de métal consistent en un ou plusieurs des éléments suivants : Zr, V, Al, Cr, Mn, Fe, Ca, Si, Co, Ni, Zn, Ti, Ni, Nb, W, Sb, Pb, Sn, Cu, Ru, Ir.
- 15 5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'oxyde de métal est de l'oxyde de ruthénium.
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une viscosité au plus égale à 50 Pa.s.
7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes,
20 **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins un solvant et de la résine.
8. Structure comportant deux substrats (10, 40) verriers maintenus écartés à l'aide d'espaceurs (20), les espaceurs étant solidarisés par l'une de leurs extrémités (21) avec au moins un substrat (10) grâce au matériau de jonction (30) selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 25 9. Structure selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'extrémité (22) opposée des espaceurs reposant contre l'autre substrat (40) est revêtue d'au moins un matériau de liaison (50).
10. Structure selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** le matériau de liaison (50) comporte le matériau de jonction (30).
- 30 11. Structure selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisée en ce que** le matériau de jonction (30) constitue un moyen adapté à combler une différence de hauteur entre une extrémité d'espaceur et un substrat.

12. Structure selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisée en ce que** les espaceurs sont conducteurs ou non conducteurs d'électricité.

13. Structure selon l'une des revendications 8 à 12, **caractérisée en ce que** la résistance de contact du matériau de jonction localisé entre un espaceur et
5 un substrat est négligeable par rapport à la résistance de l'espaceur.

14. Procédé de solidarisation entre des espaceurs (20) et un substrat verrier (10) au moyen du matériau de jonction selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les espaceurs (20) sont maintenus en position fixe et sont recouverts sur l'une de leurs extrémités (21) du matériau de jonction (30), et
10 le substrat verrier (10) est rapporté contre lesdites extrémités (21) des espaceurs recouverts du matériau de jonction, l'ensemble de la structure, substrat et espaceurs, subissant ensuite un recuit.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'extrémité opposée (22) des espaceurs (20) assemblés au substrat est recouverte
15 d'un matériau de liaison (50) et un autre substrat (40) est rapporté contre lesdites extrémités (22) des espaceurs, l'ensemble des deux substrats et des espaceurs subissant ensuite un recuit.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce que** les espaceurs (20) revêtus du matériau de jonction (30) sur l'une et/ou l'autre de leurs
20 extrémités (21, 22) sont recuits préalablement à leur association avec le substrat.

17. Utilisation du matériau de jonction selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication d'écrans émissifs, du type écrans plasma ou écrans FED, de lampes planes, de vitrages isolants sous vide, de vitrages thermochromes.

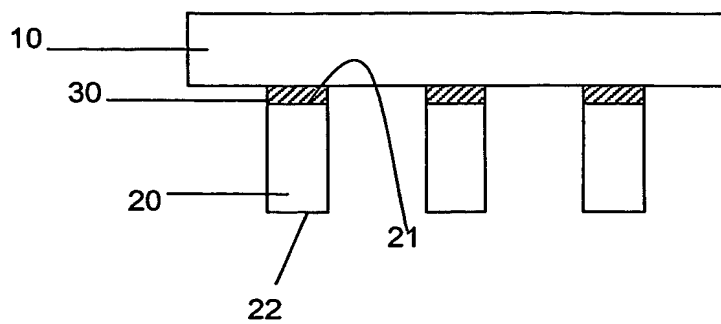


FIG. 1

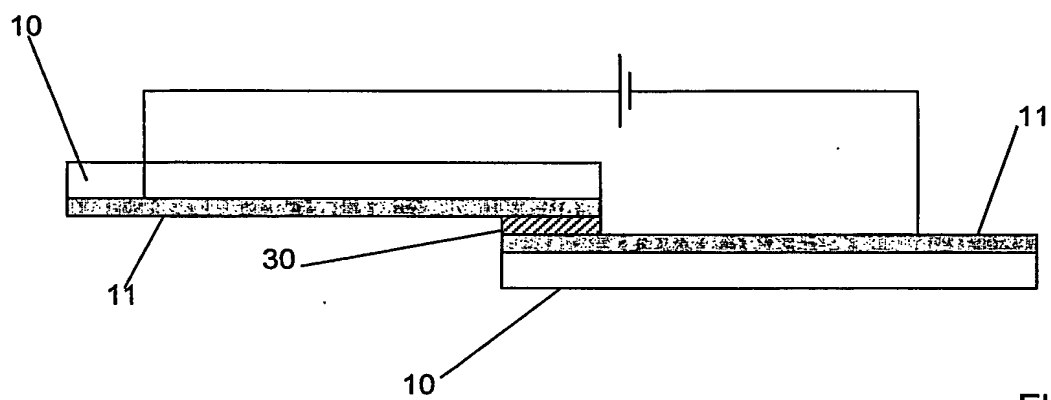


FIG. 2

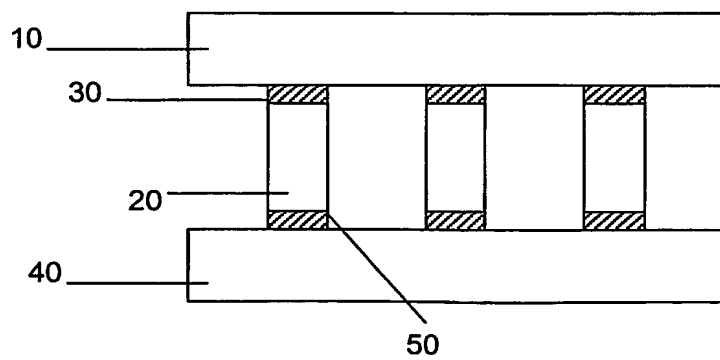


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/TR 03/03424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C27/06 C03C8/14 C04B37/04 H01J9/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C04B H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 201 17 475 U (POESL RUDOLF) 18 April 2002 (2002-04-18) page 1, last paragraph ---	1-4, 6, 7
A	US 2002/035852 A1 (LONGOBARDO ANTHONY V ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28) page 4, paragraph 60 ---	1-17
A	US 6 212 852 B1 (TSAI CHUN-HUI) 10 April 2001 (2001-04-10) claims 1, 7, 13 ---	1-17
A	WO 01 23700 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 5 April 2001 (2001-04-05) page 21, line 21 -page 22, line 7 --- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2004

Date of mailing of the international search report

02/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/TR 03/03424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 561 343 A (LOWE ANTHONY) 1 October 1996 (1996-10-01) cited in the application claims 1-3 ----	1-17
A	EP 0 360 307 A (TUNGSRAM RESZVENYTARSASAG) 28 March 1990 (1990-03-28) the whole document ----	1
A	EP 0 812 810 A (CORNING INC) 17 December 1997 (1997-12-17) claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/TR 03/03424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 20117475	U	18-04-2002	DE 20117475 U1	18-04-2002
US 2002035852	A1	28-03-2002	US 6558494 B1	06-05-2003
			US 6478911 B1	12-11-2002
			AU 9124701 A	08-04-2002
			WO 0227135 A1	04-04-2002
			US 2002197423 A1	26-12-2002
US 6212852	B1	10-04-2001	NONE	
WO 0123700	A	05-04-2001	US 6336984 B1	08-01-2002
			AU 4024301 A	30-04-2001
			DK 200200378 A	08-05-2002
			JP 2003510238 T	18-03-2003
			WO 0123700 A1	05-04-2001
			US 6291036 B1	18-09-2001
			US 6558494 B1	06-05-2003
			US 6641689 B1	04-11-2003
US 5561343	A	01-10-1996	GB 2276270 A	21-09-1994
			EP 0616354 A2	21-09-1994
			JP 2886436 B2	26-04-1999
			JP 7005821 A	10-01-1995
			KR 139601 B1	01-06-1998
EP 0360307	A	28-03-1990	HU 53242 A2	28-09-1990
			DE 68901904 D1	30-07-1992
			DE 68901904 T2	17-12-1992
			EP 0360307 A1	28-03-1990
			JP 2192432 A	30-07-1990
			US 5006489 A	09-04-1991
EP 0812810	A	17-12-1997	US 5721802 A	24-02-1998
			AU 715433 B2	03-02-2000
			AU 2466797 A	18-12-1997
			BR 9703542 A	08-09-1998
			CA 2204480 A1	13-12-1997
			CN 1196491 A	21-10-1998
			DE 69701593 D1	11-05-2000
			DE 69701593 T2	27-07-2000
			DK 812810 T3	17-07-2000
			EP 0812810 A2	17-12-1997
			ES 2144292 T3	01-06-2000
			JP 10073740 A	17-03-1998
			US 6122430 A	19-09-2000
			US 5926599 A	20-07-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale No
 PCT/FR 03/03424

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C27/06 C03C8/14 C04B37/04 H01J9/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C04B H01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 201 17 475 U (POESL RUDOLF) 18 avril 2002 (2002-04-18) page 1, dernier alinéa ---	1-4, 6, 7
A	US 2002/035852 A1 (LONGOBARDO ANTHONY V ET AL) 28 mars 2002 (2002-03-28) page 4, alinéa 60 ----	1-17
A	US 6 212 852 B1 (TSAI CHUN-HUI) 10 avril 2001 (2001-04-10) revendications 1, 7, 13 ----	1-17
A	WO 01 23700 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 5 avril 2001 (2001-04-05) page 21, ligne 21 -page 22, ligne 7 ----- -/--	1-17

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03424

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 561 343 A (LOWE ANTHONY) 1 octobre 1996 (1996-10-01) cité dans la demande revendications 1-3 -----	1-17
A	EP 0 360 307 A (TUNGSRAM RESZVENYTARSASAG) 28 mars 1990 (1990-03-28) le document en entier -----	1
A	EP 0 812 810 A (CORNING INC) 17 décembre 1997 (1997-12-17) revendications -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03424

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 20117475	U	18-04-2002	DE 20117475 U1	18-04-2002
US 2002035852	A1	28-03-2002	US 6558494 B1	06-05-2003
			US 6478911 B1	12-11-2002
			AU 9124701 A	08-04-2002
			WO 0227135 A1	04-04-2002
			US 2002197423 A1	26-12-2002
US 6212852	B1	10-04-2001	AUCUN	
WO 0123700	A	05-04-2001	US 6336984 B1	08-01-2002
			AU 4024301 A	30-04-2001
			DK 200200378 A	08-05-2002
			JP 2003510238 T	18-03-2003
			WO 0123700 A1	05-04-2001
			US 6291036 B1	18-09-2001
			US 6558494 B1	06-05-2003
			US 6641689 B1	04-11-2003
US 5561343	A	01-10-1996	GB 2276270 A	21-09-1994
			EP 0616354 A2	21-09-1994
			JP 2886436 B2	26-04-1999
			JP 7005821 A	10-01-1995
			KR 139601 B1	01-06-1998
EP 0360307	A	28-03-1990	HU 53242 A2	28-09-1990
			DE 68901904 D1	30-07-1992
			DE 68901904 T2	17-12-1992
			EP 0360307 A1	28-03-1990
			JP 2192432 A	30-07-1990
			US 5006489 A	09-04-1991
EP 0812810	A	17-12-1997	US 5721802 A	24-02-1998
			AU 715433 B2	03-02-2000
			AU 2466797 A	18-12-1997
			BR 9703542 A	08-09-1998
			CA 2204480 A1	13-12-1997
			CN 1196491 A	21-10-1998
			DE 69701593 D1	11-05-2000
			DE 69701593 T2	27-07-2000
			DK 812810 T3	17-07-2000
			EP 0812810 A2	17-12-1997
			ES 2144292 T3	01-06-2000
			JP 10073740 A	17-03-1998
			US 6122430 A	19-09-2000
			US 5926599 A	20-07-1999